# DIELECTRIC MATERIAL FOR PLASMA DISPLAY PANEL

Patent Number: JP2000256039 2000-09-19

Publication date:

FUKUSHIMA KANEKAZU; OSHITA HIROYUKI; MITO TAKAYUKI; OUCHI MASAHIKO; Inventor(s):

HATANO KAZUO

NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD Applicant(s): Requested Patent: JP2000256039

Application

Number: JP19990063058 19990310

Priority Number(s):

IPC Classification: C03C8/24; H01B3/08; H01J11/02

EC Classification:

Equivalents:

## **Abstract**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dielectric material for a plasma display panel which has a high coefft. of thermal expansion suitable for a high strain point glass, in which bubbles are easily removed during calcining and from which a transparent dielectric layer having no large bubbles remaining in the layer can be formed. SOLUTION: This dielectric material for a plasma display panel consists of 90 to 100 wt.% glass power and 0 to 10 wt.% of ceramic powder. In this material, the glass powder has the compsn. of, by wt.%, 15 to 45% BaO, 20 to 45% ZnO, 15 to 35% B2O3, 3 to 15 wt.% SiO2 and 0 to 24.5% PbO.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

, . . .

# (19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-256039 (P2000-256039A)

(43)公開日 平成12年9月19日(2000.9.19)

(51) Int.Cl.7		識別記号 F I			テーマコード(参考)		
C03C	8/24		C 0 3 C	8/24		4G062	
H01B	3/08		H01B	3/08	Α	5 C 0 4 0	
H 0 1 J	11/02		H01J	11/02	В	5 G 3 O 3	

# 審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平11-63058	(71)出顧人	000232243 日本領気硝子株式会社
(22)出顧日	平成11年3月10日(1999.3.10)		滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
(22) (11 <del>5</del> 8 (1	TM211 T 0 / 110 H (1000.01.10)	(72)発明者	福嶋 議和 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
			気硝子株式会社内
		(72)発明者	大下 浩之
			滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内
		(72)発明者	三戸 貴之
			<b>滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電</b>
		į	気硝子株式会社内
			最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 プラズマディスプレーパネル用誘電体材料

# (57)【要約】

【課題】 高歪点ガラスに適合した熱膨張係数を有し、 焼成時に泡が抜けやすく、しかも大泡が残存しない透明 誘電体層を形成することが可能なプラズマディスプレー パネル用誘電体材料を提供する。

【解決手段】 ガラス粉末90~100重量%と、セラ ミック粉末0~10重量%からなるプラズマディスプレ ーパネル用誘電体材料において、ガラス粉末が重量百分 率でBaO 15~45%、ZnO 20~45%、B <sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15~35%, SiO<sub>2</sub> 3~15%, PbO 0~24.5%の組成を有することを特徴とする。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス粉末90~100重量%と、セラミック粉末0~10重量%からなるプラズマディスプレーパネル用誘電体材料において、ガラス粉末が重量百分率でBaO 15~45%、ZnO 20~45%、 $B_2O_3$  15~35%、 $SiO_2$  3~15%、PbO0~24.5%の組成を有することを特徴とするプラズマディスプレーパネル用誘電体材料。

, . . .

【請求項2】 PbO、 $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ の割合が、重量比でPbO/( $B_2O_3+SiO_2$ ) <1の関係にあることを特徴とする請求項1のプラズマディスプレーパネル用誘電体材料。

【請求項3】 PbOとBaOの割合が、重量比でPbO/BaO≤1.5の関係にあることを特徴とする請求項1のプラズマディスプレーパネル用誘電体材料。

【請求項4】 ガラス粉末の粒度は、平均粒径 $D_{50}$ が3.  $0 \mu$ m以下、最大粒径 $D_{MAX}$ が $20 \mu$ m以下であることを特徴とする請求項1のプラズマディスプレーパネル用誘電体材料。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はプラズマディスプレーパネル用誘電体材料に関し、特に前面ガラス板に高歪点ガラスを用いたプラズマディスプレーパネルの透明誘電体層の形成に用いられる誘電体材料に関するものである。

【従来の技術】プラズマディスプレーパネルの前面ガラス板には、プラズマ放電用の電極が形成され、その上に放電維持のために透明な誘電体層が形成される。前面ガラス板は、ソーダライムガラスや高歪点ガラスからなり、また透明誘電体層は高鉛ガラス粉末を主成分とする誘電体材料を用いて形成される。誘電体層の形成に当たっては、電極との反応を抑えるために、ガラスの軟化点付近の温度域で焼成される。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】上記した誘電体材料は、①熱膨張係数がガラス板に適合すること、②500~600℃で焼成できること、③誘電体層は高い耐電圧を有するとともに、高い透明性を有する必要があるため、焼成時に泡が抜けやすく、また泡が残存する場合も大きな泡が存在しないこと等の特性を満たすことが重要である。

【0004】このような条件を満たすものとして、本出願人は特開平11-21148号において、高歪点ガラスに適合する熱膨張係数を有し、しかも軟化点付近の粘性変化が急( $2\pi-2\pi$ 00- $3\pi-3$ 02- $2\pi$ 0- $3\pi$ 03- $3\pi$ 03-

【0005】しかしながら上記材料は、泡が抜けやすいために透明性に優れる誘電体層を形成できるものの、3

Oμmクラスの大泡が残存してしまうという欠点がある。

【0006】本発明の目的は、高歪点ガラスに適合した 熱膨張係数を有し、軟化点付近の温度域で焼成しても泡 が抜けやすく、しかも大泡が残存しない透明誘電体層を 形成することが可能なプラズマディスプレーパネル用誘 電体材料を提供することである。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明のプラズマディスプレーパネル用誘電体材料は、ガラス粉末90~100重量%と、セラミック粉末0~10重量%からなるプラズマディスプレーパネル用誘電体材料において、ガラス粉末が重量百分率でBaO15~45%、ZnO20~45%、 $B_2O_315~35\%$ 、 $SiO_23~15\%$ 、PbOO~24.5%の組成を有することを特徴とする。

## [8000]

【作用】本発明者等の検討によれば、ガラスの粘性変化が急激すぎると、焼成初期の比較的低い温度で大半の泡が抜けるものの、この時点で抜けずに残った泡が温度上昇に伴って大泡に成長しやすくなる。

【0009】そこで本発明のプラズマディスプレーパネル用誘電体材料は、PbOを24.5%以下に制限して粘性変化を比較的緩やかにするとともに、PbOの低減による熱膨張係数の低下をBaOの増加で補うことを特徴とする。

【0010】以下、本発明を具体的に説明する。

【0011】本発明のプラズマディスプレーパネル用誘電体材料は、 $BaO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラス粉末を主成分とする。このガラス粉末の組成範囲を上記のように限定した理由を述べる。

【0012】BaOは脱泡性に影響を与える高温粘性を調整するとともに、熱膨張係数を上昇させる成分であり、その含有量は15~45%、好ましくは20.5~40%である。BaOが15%より少ないと脱泡性が低下し、またガラスの熱膨張係数が低くなりすぎて高歪点ガラスのそれと適合しなくなる。一方、BaOが45%より多いと熱膨張係数が高くなりすぎて高歪点ガラスに適合しなくなる。

【0013】 ZnOは軟化点を低下させるとともに、熱膨張係数を調整する成分であり、その含有量は20~45%、好ましくは22~42%である。 ZnOが20%より少ないと上記効果を得ることができず、45%より多いと熱膨張係数が低くなりすぎる。

【0014】 $B_2O_3$ はガラスの骨格を形成するとともにガラス化範囲を広げる成分であり、その含有量は $15\sim40\%$ 、好ましくは $16\sim33\%$ である。 $B_2O_3$ が15%より少ないと、焼成時にガラスが結晶化しやすくなり、40%より多いとガラスの軟化点が高くなりすぎて600%以下での焼成が困難になる。

【0015】SiO<sub>2</sub>はガラスの骨格を形成する成分であり、その含有量は3 $\sim$ 15%、好ましくは4 $\sim$ 13% である。SiO<sub>2</sub>が3%より少ないと焼成時にガラスが結晶化しやすくなる。一方、15%より多いと軟化点が高くなりすぎ、またガラスの粘性変化が緩やかになりすぎて泡が抜けにくくなる。

【0016】PbOは軟化点を下げる成分であり、その含有量は0~24.5%、好ましくは0~24%である。PbOが24.5%より多いと粘性変化が急激になりすぎて泡が成長し易くなり、焼成後に30 $\mu$ mクラスの大泡が残存してしまう。

【0017】さらにPbO、 $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ の割合は、重量比でPbO/( $B_2O_3+SiO_2$ )が1未満、特に0.9未満であることが好ましい。この値が1以上になると粘性変化が急激になってガラス中に残った泡が成長し、 $30\mu$ mクラスの大泡が発生しやすくなる。

【0018】またPbOとBaOの割合を、重量比でPbO/BaOが1.5以下、特に1.3以下に調整すると、高歪点ガラスに適した熱膨張係数を得やすくなり好ましい。

【0019】また上記成分の他にも、例えば熱膨張係数 を高めるためにCaOやMgOを合量で10%まで、A g電極及びその近傍の誘電体層の黄変防止や、誘電体層 の青色着色のためにC u Oを2%まで含有させても良い.

【0020】ガラス粉末の粒度は、平均粒径 $D_{50}$ が3.  $0\mu$ m以下、最大粒径 $D_{MAX}$ が $20\mu$ m以下であることが好ましい。平均粒径 $D_{50}$ 又は最大粒径 $D_{MAX}$ がその上限を超えると、粉末間の隙間が大きくなるために大泡が残存しやすくなる。

【0021】本発明のプラズマディスプレーパネル用誘電体材料は、焼成後の強度の改善や外観の調節のために、上記ガラス粉末に加えて、アルミナ、ジルコン、ジルコニア、酸化チタン等のセラミック粉末を添加することができる。なおセラミック粉末の最大粒径D<sub>nax</sub>は15μm以下であることが好ましい。

【0022】ガラス粉末とセラミック粉末の割合は、ガラス粉末90~100重量%、セラミック粉末0~10 重量%である。なおセラミック粉末が10%より多いと可視光が散乱して不透明になりやすく好ましくない。 【0023】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。 【0024】表1、2は、本発明の実施例(試料No. 1~8)及び比較例(試料No. 9)を示している。 【0025】

【表1】

	試料No.	実 施 例				
	V7	1	2	3	4	5
ガラス組成	(wt%)					
РbО		10	10	_	4	2 0
$B_2O_3$		22	30	22	18	24
SiO2		7	4	6	7	7
ZnO		3 3	28	3 7	4 0	26
BaO		28	28	35	3 1	23
フィラー粉末		-	_	_	_	_
含有量	(wt%)	_	_	_	_	_
転移点	(°C)	495	500	515	505	485
軟化点	(°C)	595	600	<b>62</b> 0	610	590
熱膨張係数 (×10 <sup>-7</sup> /°C)		77	77	82	76	75
焼成温度	(°C)	580	590	600	595	570
ガラス膜厚	(μm)	3 2	3 1	28	29	3 4
透過率	(%)	80	8 1	82	80	7 9
大泡数	(個)	2	1	0	1	0

【0026】 【表2】

	試料 No.	実 施 例			比較例
		6_	7	8	9
ガラス組成	(wt%)				
РbО		23	15	15	3 3
$B_2O_3$		2 5	25	25	22
SiO2		9	7	7	6
ZnO		26	33	33	2 1
BaO		21	30	30	18
フィラー粉末		-	_	アルミナ	-
含有量	(wt%)	_	_	3	_
転移点	(°C)_	485	495	495	480
軟化点	(°C)	580	595	600	570
熱膨張係数(XI	74	75	75	75	
<b>焼成温度</b>	(°C)_	560	580	585	555
ガラス膜厚	(μm)	3 3	3 1	29	28
透過率	(%)	7 9	80	79	80
大泡数	(個)	3	1	0	1 5

. . . .

【0028】得られた試料について、熱膨張係数、焼成温度、焼成後のガラス膜厚、550nmにおける分光透過率、ガラス膜中に残存する直径30μm以上の大泡の個数を評価した。結果を各表に示す。

【0029】表から明らかなように、実施例であるNo.  $1\sim8$ の各試料は、ガラス転移点が $485\sim515$   $\mathbb C$ 、軟化点が $580\sim620$   $\mathbb C$ であり、軟化点と転移点の温度差は $95\sim105$   $\mathbb C$ であった。また熱膨張係数が $74\sim82\times10^{-7}/\mathbb C$ 、焼成温度が $570\sim600$   $\mathbb C$ 、焼成後のガラス膜の膜厚が $28\sim34\mu$ m、550 nmにおける透過率が79%以上、大泡が3個以下であった。一方、比較例であるNo. 9の試料は、転移点が480  $\mathbb C$ 、軟化点が570  $\mathbb C$  であり、軟化点と転移点の温度差が90  $\mathbb C$  と小さい、即ち焼成温度域における粘性変化が急激すぎるために泡が大きく成長しやすく、このため大泡の個数が15 個と多かった。

【0030】なおガラスの転移点及び軟化点はマクロ型 示差熱分析計を用いて測定し、第一の変曲点の値を転移 点、第四の変曲点の値を軟化点とした。熱膨張係数は、 各試料を粉末プレス成型し、焼成した後、直径4mm、 長さ40mmの円柱状に研磨加工し、JIS R310 2に基づいて測定した後、30~300℃の温度範囲に おける値を求めた。ガラス膜厚、透過率及び大泡数は次 のようにして測定した。まず各試料をエチルセルロース の5%ターピネオール溶液に混合し、3本ロールミルに て混練してペースト化した。次いでこのペーストを、約 30μmのガラス膜が得られるように、高歪点ガラス板 (熱膨張係数83×10-7/℃) の上にスクリーン印刷 法で塗布し、電気炉中に入れた後、焼成温度で10分間 保持した。このようにして得られたガラス膜は、デジタ ルマイクロメータにて膜厚を確認した。透過率測定は、 ガラス膜の形成されたガラス板を試料側にセットし、分 光光度計の積分球を用いて550nmにおける透過率を 測定した。大泡の個数は、焼成されたガラス膜の表面を 実体顕微鏡(30倍)にて観察し、3×4cmの範囲の 30 μm以上の大泡をカウントした。

## [0031]

【発明の効果】以上説明したように、本発明のプラズマディスプレーパネル用誘電体材料は、高歪点ガラスに適合する熱膨張係数を有している。しかも軟化点付近の温度域で焼成しても泡が抜けやすく、また大泡が発生しにくいために、透明性に優れ、耐電圧の高い透明誘電体層を得ることができる。

【0032】それゆえ高歪点ガラスを前面ガラス板に用いたプラズマディスプレーパネルの透明誘電体形成材料として好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 應治 雅彦

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内 (72) 発明者 波多野 和夫

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内 Fターム(参考) 4G062 AA08 AA09 AA15 BB05 DA03 DAO4 DBO1 DCO4 DCO5 DDO1 DE04 DE05 DF01 DF02 DF03 DF04 EA01 EB01 EC01 ED01 EE01 EF01 EG04 EG05 FA01 FA10 FB01 FC01 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM07 MM12 NN26 NN29 NN30 PP01 PP03 PP04 5C040 GD07 KA10 KB19 5G303 AA10 AB15 AB17 AB20 BA12 CA02 CB02 CB03 CB25 CB30

**CB38**